

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年1月22日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/008521 A1

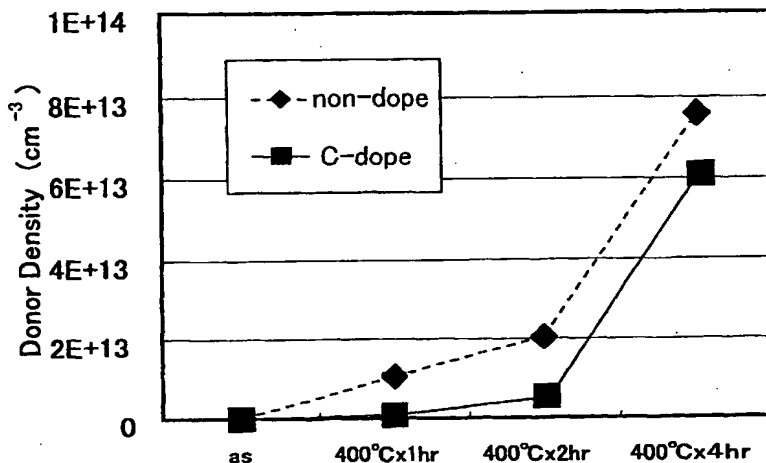
- (51) 国際特許分類: H01L 21/322, 27/12, C30B 29/06
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008333
(22) 国際出願日: 2003年6月30日 (30.06.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願2002-208515 2002年7月17日 (17.07.2002) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱住友シリコン株式会社 (SUMITOMO MITSUBISHI SILICON CORPORATION) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目2番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 定光 信介 (SADAMITSU, Shinsuke) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 高瀬 伸光 (TAKASE, Nobumitsu) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 高尾 浩之 (TAKAO, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 末岡 浩治 (SUEOKA, Kouji) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP). 宝来 正隆 (HOURAI, Masataka) [JP/JP]; 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目2番1号 三菱住友シリコン株式会社内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: HIGH-RESISTANCE SILICON WAFER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 高抵抗シリコンウエーハ及びその製造方法



(57) Abstract: A high-resistance silicon wafer that is excellent in gettering performance and economical efficiency and enables effectively inhibiting the occurrence of oxygen donors at the circuit-forming heat treatment conducted on the side of device maker is produced by subjecting a carbon-doped high resistance/high oxygen silicon wafer of 100 Ω cm or greater resistivity and 5×10^{15} to 5×10^{17} atoms/cm³ carbon concentration to heat treatment at high temperature such as 1100°C or higher so that the concentration of residual oxygen becomes 6.5×10^{17} atoms/cm³ or greater according to Old ASTM. In place of this heat treatment at high temperature, use can be made of, for example, OD treatment for forming a DZ layer on a wafer surface layer portion, high-temperature annealing for removing surface layer COP, high-temperature heat treatment for forming a BOX layer in a process for production of SIMOX wafer, etc..

(57) 要約: ゲッタリング能及び経済性に優れ、しかもデバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素ドナーの発生を効果的に抑制できる高抵抗シリコンウエーハを製造する。これを実現するために、比抵抗値が100 Ω cm以上で、炭素濃度が 5

[続葉有]



(74) 代理人: 生形 元重, 外(UBUKATA, Motoshige et al.);
〒541-0048 大阪府 大阪市 中央区瓦町4丁目6番
15号 大生特許事務所 Osaka (JP).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

$\times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ の炭素 トープ 高抵抗・高酸素 シリコンウエーハに、残留酸素濃度が Old-ASTM で $6.5 \times 10^{17} \text{atoms/cm}^3$ 以上となるように、 1100°C 以上の高温熱処理を行う。この高温熱処理は、ウエーハ表層部に DZ 層を形成するための OD 処理や、表層の COP を除去するための高温アニール、SIMOX ウエーハ製造プロセスにおける BOX 層形成用の高温熱処理等で代用される。

明 細 書

高抵抗シリコンウエーハ及びその製造方法

技術分野

本発明は、高周波通信デバイス或いはアナログ・デジタル混載デバイス
5 における支持基板等を使用される高抵抗シリコンウエーハ及びその製造方法に関する。

背景技術

近時、近距離無線LANに使用される高周波通信デバイスの普及に伴
10 い、高抵抗基板の需要が増大している。高抵抗が要求されるRF (Radio Frequency : 高周波) 回路の支持基板には、従来はGaAsなどの化合物半導体基板が用いられることが多かった。しかしながら、このような化合物半導体基板は非常に高価である。

一方、シリコンCMOSは、消費電力が大きく、RF回路には不適と
15 考えられていたが、近時の著しい微細化や設計の進展によってRF回路にも適用可能となってきた。このため、チョクラルスキー法(CZ法)による高抵抗結晶を使った鏡面シリコンウエーハやSOI (Silicon On Insulator) ウエーハなどの、RF特性に優れ且つ経済性に優れた高抵抗のシリコンウエーハが、GaAsなどの化合物
20 半導体基板に代わって注目を集めている。

また近年、アナログ・デジタル混載デバイスにおける基板ノイズ耐性の向上が求められており、この観点からも高抵抗のシリコンウエーハの提供が求められている。

しかしながら、CZ法によるシリコン単結晶の製造では、石英ルツボ

を使用して結晶育成を行っているため、その結晶中に酸素が過飽和な状態で含有されることになり、この酸素がデバイスの回路形成プロセスの熱処理過程においてサーマルドナー（TD）やニュードナー（ND）といった酸素ドナーを形成するため、デバイスメーカーの側でウエーハの抵抗率が不安定に変動するという大きな問題がある。

図1は酸素ドナーがウエーハの抵抗率に与える影響を示している。ドーパントを添加された通常の低抵抗ウエーハの場合、酸素ドナーがウエーハの抵抗率に与える影響は軽微であり、実操業上は問題にならない。ところが、ドーパントが制限された高抵抗ウエーハの場合は、n型だと酸素ドナーの増加に伴って抵抗率が激減する。p型だと酸素ドナーの増加に伴って当初は抵抗率が激増するが、更に酸素ドナーが増加を続けるとp型がn型に転換して抵抗率が激減するようになる。

このような酸素ドナーの増加に伴う抵抗率の顕著な変動の問題を解決するために通常は、MCZ法や内面SiCコートにより酸素の溶け込みを抑えた特別なルツボを用いて製造された低酸素のシリコンウエーハを使用して、酸素ドナーの形成を抑制する対策が採られるが、MCZ法や特別なルツボの使用を必要とする低酸素のシリコンウエーハは、通常のCZ法により製造される比較的酸素濃度が高い汎用のシリコンウエーハと比べてコスト高になるのを避け得ない。加えて、その低酸素化にも技術的な限界があり、一般には $6 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下は困難であり、300mmウエーハでは $8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 程度が限界とされている。しかも、低酸素濃度のシリコンウエーハでは、酸素濃度の低減による機械的強度の低下に伴うスリップなどの問題がある。

これらの問題を解決することを目的として、例えば国際公開第00/55397号パンフレットには、CZ法により抵抗率が $100 \Omega \text{ cm}$ 以上で初期格子間酸素濃度が $10 \sim 25 \text{ ppm}$ [JEIDA] (7.9

～19. $8 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ [O1d-ASTM] であるシリコン単結晶ロッドを育成し、該ロッドから切り出したシリコンウエーハに酸素析出熱処理を行って、ウエーハ中の残留格子間酸素濃度を8 ppm [JEIDA] ($6.4 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ [O1d-ASTM]) 以下に制限する技術が記載されている。

この技術によると、初期酸素濃度が高い汎用のシリコンウエーハを使用することにより、初期ウエーハの製造コストが安価となる。初期酸素濃度が高い汎用のシリコンウエーハを使用するにもかかわらず、そのシリコンウエーハに酸素析出熱処理を行うことにより、残存酸素濃度は低くなる。このため、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素ドナーの発生が効果的に抑制される。ウエーハ中の酸素濃度を低下させる過程で、多量の酸素析出物(BMD)が生成される。このため、ウエーハのゲッタリング能も向上する。

しかしながら、国際公開第00/55397号パンフレットに記載された技術では、高酸素濃度の高抵抗初期基板を使用して多量の酸素析出物(BMD)を生成すること、及びその多量の酸素析出物(BMD)の生成により製品シリコンウエーハの残留酸素濃度を十分に引き下げることが必須となるが、これらに起因して以下の問題が生じる。

第1に、製品シリコンウエーハの残留酸素濃度を下げるとは、そのウエーハの機械的強度を低下させる原因となる。これは、熱処理中にウエーハ支持部などから発生したスリップ転位が酸素により固着され、その結果、スリップ長が酸素濃度の上昇とともに低下する[M. Akatsuka et al., Jpn. J. Appl. Phys., 36(1997)L1422] ことから明らかである。一方、強度に影響する因子として酸素析出物(BMD)がある。BMDの強度に与える影響は複雑である。たとえばウエーハに付加される熱・自重応力がそれほど

大きくない場合は、スリップ転位の運動を抑制し強度を向上させるが（国際公開 00/55397）、熱・自重応力が大きい場合には、BMD 自体がスリップ転位源となり、強度が低下してウェーハが反る危険性が高い（K. Sueoka, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 36 (1997) 7095）。実デバイスプロセスでウェーハに付加される熱・自重応力は、デバイス構造や熱シーケンスなどに依存し、大きくなる場合もあると予想される。それ故、ウェーハの機械的強度維持の観点からは、ゲッターリングに必要な BMD が確保されていれば、国際公開 00/55397 に記載のような過剰な BMD 生成による残留酸素の大幅な低下は好ましくない。

第 2 の問題は熱処理コストである。即ち、多量の酸素析出物を生成するためには、高温で長時間の酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理が必要である。このため熱処理コストが嵩み、初期ウェーハの製造コストは安価であるものの、最終製品ウェーハの価格は高くなる。

本発明の目的は、ゲッターリング能及び経済性に優れ、しかもデバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素ドナーの発生を効果的に抑制でき、更には機械的強度の高い高抵抗シリコンウェーハ及びその製造方法を提供することにある。

20 発明の開示

上記目的を達成するために、本発明者らは上記問題の原因が、酸素析出物（BMD）の過剰生成、及びその過剰生成に起因する製品ウェーハ中の残留酸素濃度の顕著な低減にあると判断して、高抵抗シリコンウェーハでの酸素析出物（BMD）の生成に代わる酸素ドナー抑制策について検討した。その結果、炭素ドーパが酸素ドナーの生成抑制、特にサーマルドナーの抑制に有効であること、炭素ドーパに加えて熱処理行な

らばサーマルドナー及びニュードナーなどの酸素ドナーの生成がより効果的に抑制されること、及びDZウェーハや水素アニールウェーハ、更にはSIMOXや張り合わせなどのSOIウェーハなどの各種ウェーハを製造するプロセスで一般的に用いられる既存の熱処理の多くで、酸素ドナーの生成の抑制に有効な熱処理を兼用できることが判明した。

炭素ドーピングが酸素サーマルドナーの抑制に有効なことは、抵抗率が100Ω未満の通常抵抗のウェーハでは公知である（例えば、A. B. Bean and R. C. Newman J. Phys. Chem. Solids, 1972, Vol. 33, pp. 255-268）。しかし、通常抵抗のウェーハで酸素サーマルドナーの生成を抑制するためには、炭素量は $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ も必要になる。このような高濃度の炭素ドーピングは、CZ法による単結晶育成では、有転位化を促進し、単結晶化を困難にするため、現実的な対策とは言えない。ところが、抵抗率が100Ω以上の高抵抗ウェーハでは、酸素サーマルドナーの抑制に必要な添加量が、単結晶化に支障を来さない $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 程度の現実的なレベルにまで低減することが明らかとなった。

そして、この高抵抗ウェーハにおける適量の炭素ドーピングによると、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素ドナーの発生が効果的に抑制されることにより、酸素析出物（BMD）の過剰な生成が不要になり、熱処理コストが低減する。また、製品ウェーハ中の残留酸素濃度の顕著な低減が不要になり、そのウェーハの機械的強度が改善される。さらに、論文（M. Akatsuka and K. Sueoka, Jpn. J. Appl. Phys., 40 (2001) 1240）に記載のごとく、適量の炭素ドーピングにより、さらなる機械的強度の改善が起こることになる。また、炭素ドーピングにより単結晶育

成時の転位クラスターの発生が抑制されることにより、単結晶育成での無欠陥結晶領域の拡大も期待できる。

炭素ドーパが酸素サーマルドナーの生成抑制に有効な理由は以下のとおりと考えられる。また、高抵抗ウェーハで炭素ドーパ量を低減できる理由は以下のとおりと考えられる。更に、炭素ドーパ下での熱処理により酸素ドナーの生成が抑制される理由は以下のとおりと考えられる。

炭素ドーパが酸素サーマルドナーの生成抑制に有効な理由は完全に解明されていないが、例えば A. B. Bean and R. C. Newman J. Phys. Chem. Solids, 1972, Vol. 33, pp. 255-268 によれば下記のように考えられている。酸素サーマルドナーは酸素原子が 4~20 個集合した O_n クラスターであり、400~500℃で生成する。このようなクラスターの生成の初期に炭素原子が存在すると、電氣的に不活性なサーマルドナーの前駆体である O_2 クラスターに炭素が捕獲され、 $C-O_2$ クラスターが生成する。このため、それ以降の電氣的に活性な O_n ($n \geq 4$) クラスターの生成が抑制される。

また、数 $\Omega \text{ cm}$ ~数十 $\Omega \text{ cm}$ 程度の通常抵抗のシリコンウェーハでは、抵抗率の変動によって酸素サーマルドナーの生成を検出するためには、 $10^{14} \sim 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ のサーマルドナーの生成が必要であり、このような密度のサーマルドナーの生成を抑制するには $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 程度の高濃度の炭素が必要である。しかし、100 $\Omega \text{ cm}$ 以上の高抵抗シリコンウェーハの場合、 $10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の酸素ドナーの生成で抵抗率が変動するため、これを抑制するのに必要な炭素ドーパ量は $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 程度に低減できる。

また、炭素ドーパされた 100 $\Omega \text{ cm}$ 以上の高抵抗シリコンウェーハ

に 1 1 0 0 °C 以上の熱処理を行うと、酸素ドナーの生成が有効に抑制されることが明らかになった。このような、炭素ドープ下での 1 1 0 0 °C 以上の熱処理により、酸素ドナーの生成が抑制される理由は、今のところ明確になっていないが、比較的小さなサイズの酸素クラスターである
5 サーマルドナーや 6 0 0 ~ 7 5 0 °C の熱処理時に生成する酸素析出物の初期形態と考えられているニュードナーが、1 1 0 0 °C 以上の熱処理によって成長、または分解して不活性化するためと推測される。

本発明の高抵抗シリコンウエーハは、かかる知見を基礎として完成されたものであり、1 0 0 Ω cm 以上の抵抗率を有する C Z シリコンウエーハであって、該ウエーハ中の炭素濃度を $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ atoms/cm³ としたものである。
10

また、本発明の高抵抗シリコンウエーハの製造方法は、1 0 0 Ω cm 以上の抵抗率を有し、炭素濃度が $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{18}$ atoms/cm³ であるシリコンウエーハに、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理、好ましくは 1 1 0 0 °C 以上の高温熱処理を施すものである。
15

本発明の高抵抗シリコンウエーハにおいては、ウエーハ中の炭素濃度を $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}$ atoms/cm³ としたことにより、残留酸素濃度を高レベルに維持しつつ、酸素サーマルドナーの発生を抑制でき、高濃度の残留酸素および炭素ドープによりウエーハの機械的強度、耐スリップ性を改善できる。また、残留酸素濃度に影響されない適度の酸素析出物 (BMD) の生成により、優れたゲッタリング能を確保できる。
20

ウエーハ中の炭素濃度が 5×10^{15} atoms/cm³ 未満であると、酸素ドナーの生成の抑制効果が不十分となる。また、 5×10^{17} atoms/cm³ を超えると、結晶育成時に有転位化する恐れがあり、単結晶化が困難となる。特に好ましい炭素濃度は $5 \times 10^{15} \sim 3 \times 10^{17}$
25

a t o m s / c m ³ である。

好ましいウエーハ中の残留酸素濃度はO l d - A S T Mで6. 5 × 1 0 ¹⁷ a t o m s / c m ³ 以上である。これが6. 5 × 1 0 ¹⁷ a t o m s / c m ³ 未満であると機械的な強度の低下を招く。残留酸素濃度の上限
5 については特に規定しないが、酸素濃度が高くなるほど酸素析出が顕著になり、ユーザー側で実施されるデバイス熱処理条件によっては、酸素析出過多による基板表面への欠陥発生が懸念されることや、後述する初期酸素濃度に対する制限などの点から2 5 × 1 0 ¹⁷ a t o m s / c m ³ 以下が好ましい。特に好ましい残留酸素濃度は、下限については8 × 1 0 ¹⁷ a t o m s / c m ³ 超であり、上限については2 0 × 1 0 ¹⁷ a t o m s / c m ³ 以下、更には1 6 × 1 0 ¹⁷ a t o m s / c m ³ 以下である。
10 。

本発明の高抵抗シリコンウエーハのタイプは問わない。そのタイプを例示すると以下のとおりである。

15 ① 本発明の高抵抗シリコンウエーハでは、ゲッタリング能を確保するために、適量の酸素析出物が有効とされるが、その酸素析出物は一方で、デバイス形成プロセスにおける有害な欠陥となる場合もあり、特にウエーハ表層部に存在する酸素析出物は、デバイス特性を劣化させる大きな原因になる。このため、ウエーハの少なくとも表層部から酸素析出物
20 を取り除くことが望まれる。この観点から、ウエーハ表面から少なくとも5 μ m以上の深さにわたってD Z (D e n u d e d Z o n e) 層が形成されたD Z ウエーハに本発明は適用可能である。

D Z 層の形成は、酸素外方拡散熱処理〔O D (O x y g e n O u t - D i f f u s i o n) 処理〕により行うことができる。O D 処理条件
25 としては1 1 0 0 ~ 1 3 5 0 ° C × 1 ~ 5 時間が好ましい。このO D 処理は、1 1 0 0 ° C 以上の高温であるため、酸素ドナーの生成抑制に有効な

熱処理を兼ねることができる。またOD処理でのガス雰囲気を選択により、結晶成長過程で生じるCOP〔Crystal Originated Particle：空孔の集合体で（111）面で囲まれたボイド欠陥〕等のgrown-in欠陥をウェーハ表層部から排除することができる。

即ち、OD処理でのガス雰囲気としては、窒素ガス、酸素ガス、水素ガス、アルゴンガスなどがある。これらのOD処理雰囲気のうち、水素ガス、アルゴンガス又はこれらの混合ガス雰囲気では、ウェーハ表層部からCOPを排除することができる。これは、COPフリーでないウェーハには有効な操作である。

ちなみに、ここにおけるDZ層は、乾燥酸素雰囲気中において1000℃×16時間の熱処理後、ウェーハを劈開し、選択エッチング液〔HF：HNO₃：CrO₃：Cu(NO₃)₂：H₂O：CH₃COOH=1200cc：600cc：250g：40g：1700cc：1200cc〕でウェーハ劈開面を2μmエッチングし、光学顕微鏡にてウェーハ表面から1点目のエッチピットまでの距離で規定される。

② OD処理に類似する熱処理としてランプアニール処理とも呼ばれる高速昇温・高速降温のRTA（Rapid Thermal Anneal）処理がある。この処理を受けるウェーハにも本発明は有効であり、且つ、その処理は、温度によっては、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理を兼ねることができる。

③ これらの熱処理とは別に、ゲッターリング能を確保するために、酸素析出物を積極的に作り込むIG（Intrinsic Gettering）処理も行われることがある。IG処理は酸素析出核形成熱処理であるが、これに続いて酸素析出物成長熱処理が行われることもある。酸素析出物成長熱処理は、ウェーハ中の酸素を酸素析出物成長として消

費させる熱処理であるため、酸素ドナーの生成抑制に有効である。但し、ウェーハ中の酸素濃度が $6.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 未満にならないように留意する必要がある。

- ④ 同様の観点から、ウェーハ表面上にエピタキシャル層を形成したエピタキシャルウェーハに本発明は有効である。エピタキシャルウェーハの製造では、約 1100°C 前後のエピタキシャル成長処理及びエピタキシャル成長処理に先立つ 1100°C 以上の水素ベーク処理が行われる。これらの高温熱処理も、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理を兼ねることができる。
- ⑤ 同様の観点から、SOIウェーハのベースウェーハに本発明は有効である。SOIウェーハは、貼り合わせ型でもSIMOX型でもよい。貼り合わせ型ウェーハの製造では、貼り合わせ工程で 1100°C 以上の高温熱処理が行われる。この高温熱処理も、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理を兼ねることができる。一方、SIMOX型の製造では、酸素イオン注入後に、BOX層を形成するための 1100°C 以上の高温熱処理が行われる。この高温熱処理も、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理を兼ねることができる。
- ⑥ 以上はウェーハの厚み方向の欠陥分布に着目したが、ウェーハ径方向の欠陥分布によってもウェーハを分類することができる。結晶引き上げ工程での操作等により結晶径方向全域から大型COPや転位クラスターのGrown-in欠陥を排除した無欠陥結晶から得たCOPフリーのウェーハに本発明は有効である他、径方向の少なくとも一部にCOPが存在する通常ウェーハにも本発明は有効である。

- ⑦ COPフリーウェーハに関しては、OD処理のところでも触れたが、無欠陥結晶から得たCOPフリーウェーハだけでなく、非酸化性ガス雰囲気中での $1100^\circ\text{C} \times 1$ 時間以上の熱処理により、表層部からCO

Pを除去したCOPフリーのアニールウェーハにも本発明は有効である。ここにおけるアニールも、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理を兼ねることができる。なおCOPフリーとは、具体的には、ウェーハ表面上で観察される0.12 μ mサイズ以上のLPD (Light Point Defect) の密度が0.2個/cm²以下に制御された状態をいう。

本発明の高抵抗シリコンウェーハの製造方法においては、ウェーハ中の炭素濃度を $5 \times 10^{16} \times 10^{17}$ atoms/cm³としたことにより、残留酸素濃度を高レベルに維持しつつ、酸素ドナーの生成抑制、特にサーマルドナーの抑制に有効である。さらに、炭素ドーブに加えて1100℃以上の熱処理を行うならばサーマルドナーのみならずニュードナーの生成も効果的に抑制され、これら両面から抵抗率を安定させることができる。

シリコンウェーハ中の初期酸素濃度（熱処理前の酸素濃度）は、残留酸素濃度がO1d-ASTMで 6.5×10^{17} atoms/cm³以上となる範囲内でBMDの生成量を考慮して選択される。定量的には、BMDを生成させない場合があることを考慮して 8×10^{17} atoms/cm³超が好ましく、 1.0×10^{17} atoms/cm³以上が特に好ましい。初期酸素濃度の上限については、酸素の固溶限の点、下記の過剰な酸素析出の点などから、 2.5×10^{17} atoms/cm³以下が好ましく、 2.0×10^{17} atoms/cm³以下、更には 1.8×10^{17} atoms/cm³以下が特に好ましい。酸素濃度が極端に高いと、酸素析出が過剰に起こるために、酸素析出物や積層欠陥、転位などの2次欠陥がウェーハの表層のデバイス活性層に発生しデバイス特性を劣化させる。しかし、一方では酸素析出処理を行わない場合もあり、上限は 2.5×10^{17} atoms/cm³まで許容される。

熱処理後の残留酸素濃度については、前述した理由により 0.1 d-A STM で $6.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上、 $25 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下が好ましい。この場合も、酸素析出を問題にしないユーザーがあり、上限は $25 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ まで許容される

5 。

CZシリコンウエーハは、そのタイプに固有の種々の熱処理を受ける。これらの既存熱処理、例えばDZ層を形成するための酸素外方拡散熱処理やRTA処理、SIMOX熱処理、貼り合わせ熱処理、COP除去アニールなどの、ウエーハタイプに固有の既存処理が、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理を兼用できることは前述したとおりである。

また、ウエーハタイプに固有の既存熱処理に加えて、酸素ドナーの生成抑制に有効な専用処理も有効である。更に、酸素析出物を生成するための酸素析出核形成熱処理、更には酸素析出物成長熱処理を、専用或いは兼用で実施することも可能である。

15 酸素外方拡散熱処理としては $1100 \sim 1350^\circ\text{C} \times 1 \sim 5$ 時間が好ましい。この酸素外方拡散熱処理により、ウエーハ表層部が低酸素化し、酸素析出物の形成成長が阻止されることにより、DZ層が形成される。また、酸素ドナーの生成が抑制される。

20 SIMOXウエーハの製造でのBOX層を形成するための高温酸化熱処理は、通常 $1250 \sim 1400^\circ\text{C} \times 1 \sim 20$ 時間である。熱処理雰囲気は酸素ガス、アルゴンガス、またはこれらの混合ガスである。

貼り合わせウエーハの製造では、支持基板の表面に所望の膜厚で熱酸化膜を形成した後、この支持基板と活性層基板の貼り合わせを目的として 1100°C 以上の温度で酸化処理を行う。この熱処理も酸素ドナーの生成抑制に有効である。

25 COP除去アニールについては、非酸化性ガス雰囲気中での 1100

℃以上の温度×1時間以上の熱処理であれば十分にCOPを消滅させることができ、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理をも兼ねることができる。具体的には、熱処理雰囲気としては水素ガス雰囲気又はアルゴンガス雰囲気若しくはこれらの混合ガス雰囲気が望ましく、熱処理条件としては1150～1200℃×1～5時間の範囲内が望ましい。1100℃未満及び1時間未満では十分な酸素ドナーの抑制効果は得られず、1350℃を超える温度ではスリップ転位の発生を誘発してしまい、生産性向上の観点からは5時間以内の熱処理に留めることが望ましい。

ゲッタリング能を確保するためのIG処理のうち、酸素析出核形成熱処理の条件としては比較的低温の550～950℃×1～16時間が好ましく、酸素析出物成長熱処理条件としては高温の900～1100℃×1～20時間が好ましい。後者の酸素析出物成長熱処理は、酸素ドナーの生成抑制に有効である。

このように、本発明の高抵抗シリコンウエーハは、炭素ドーピングにより酸素サーマルドナーの生成を抑制できるが、ウエーハタイプに固有の各種熱処理の利用により、多くの種類のウエーハでは格別の操作なしに、より効果的に酸素ドナーの生成を抑制できる。したがって、実質的には炭素ドーピングのみにより、サーマルドナー及びニュードナーの生成を抑制でき、酸素ドナーの生成による不安定な抵抗率の低下を、極めて経済的に防止できる。

図面の簡単な説明

図1は酸素ドナーがウエーハの抵抗率に与える影響を示すグラフである。図2は炭素ドーピングが酸素ドナーの生成に及ぼす影響を示すグラフである。図3は炭素ドーピング品において熱処理の有無が酸素ドナーの生成に及ぼす影響を示すグラフである。図4は(a)～(c)は炭素ドーピング品

において熱処理の種類が酸素ドナーの生成に及ぼす影響を示すグラフである。図5は(a)及び(b)は炭素ノンドープ品において残存酸素濃度が酸素ドナーの生成に及ぼす影響を示すグラフである。図6は水素アニールが酸素ドナー生成に及ぼす影響を炭素ドープウェーハおよび炭素ノンドープウェーハについて示すグラフである。図7は炭素ドープ品の熱処理において各種非酸化性ガスを用いたときの温度及び時間が酸素ドナー生成に及ぼす影響を示すグラフである。図8はS I M O X ウェーハ製造プロセスにおけるB O X 層形成高温熱処理が酸素ドナー生成に及ぼす影響を炭素ドープウェーハおよび炭素ノンドープウェーハについて示すグラフである。

発明の実施の形態

以下に本発明の第1実施形態～第4実施形態を説明する。

(第1実施形態：D Z ウェーハ)

第1ステップとして、通常のC Z 法により高酸素・高抵抗の炭素ドープシリコン単結晶を育成する。第2ステップとして、そのシリコン単結晶から、例えば酸素量 $10 \sim 18 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、炭素量 $5 \times 10^{16} \sim 5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ で、高抵抗($100 \Omega \text{ cm}$ 以上)の初期基板を採取する。

第3ステップとして、初期基板に $1100 \sim 1200^\circ \text{C} \times 1 \sim 4$ 時間のOD処理を施す。OD処理により、後述する熱処理によるウェーハ表面近傍への酸素析出物(BMD)の形成が阻止される。これにより、製品ウェーハの表面から少なくとも $5 \mu \text{m}$ 以上の深さにわたってD Z (D e n u d e d Z o n e) 層を形成する。

このOD処理は、窒素ガスと酸素ガスの混合ガス雰囲気で行うことができる。また、水素ガス雰囲気中で行うことができる。また、アルゴン

ガス雰囲気中で行うことができる。更に、水素とアルゴンの混合ガス雰囲気中で行うことができる。

第4ステップとして、以上のごとき初期基板に酸素析出核形成熱処理を550～950℃×1時間以上の条件で行う。好ましくは700℃以上で行う。次いで、酸素析出物成長熱処理として、900～1100℃×1時間以上の熱処理を行う。

第4ステップでの熱処理により、100Ωcm以上の高抵抗シリコンウエーハの内部に酸素析出物(BMD)が 1×10^4 個/cm²以上の密度で形成される。そして、ウエーハ中の酸素濃度は例えば 6.5×10^{17} atoms/cm³以上、 1.6×10^{17} atoms/cm³以下に低減される。

こうして製造されたシリコンウエーハ製品がデバイスメーカーに出荷される。この製品の特徴は以下のとおりである。

第1に、酸素濃度が比較的高い汎用のシリコンウエーハを初期基板とするので経済性に優れる。第2に、ウエーハ表層部から酸素析出物が排除されているので、デバイス特性に優れる。第3に、ウエーハ内部に大型の酸素析出物(BMD)が高密度に形成されることによりゲッタリング能に優れる。第4に、最終酸素濃度が比較的高く、また炭素がドーピングされているので機械的強度及び耐スリップ性に優れる。第5に、炭素ドーピングによる酸素サーマルドナーの抑制作用及びウエーハ製造プロセスで受ける各種の高温熱処理による酸素ドナーの抑制作用のため、最終酸素濃度が比較的高レベルであるにもかかわらず、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素ドナーの発生による抵抗値の不安定な変動が回避される。

更に、OD処理での雰囲気として水素ガス、アルゴンガスを選択したものでは、grown-in欠陥の縮小、更には消滅も可能であり、ウ

エーハ表面上で観察される $0.12\text{ }\mu\text{m}$ サイズ以上の LPD (Light Point Defect) の密度を $0.2\text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下に低減することができる。

(第2実施形態：エピタキシャルウエーハ)

- 5 第1ステップとして、通常のCZ法により高酸素・高抵抗の炭素ドーパシリコン単結晶を育成する。第2ステップとして、そのシリコン単結晶から、例えば酸素量 $10\sim 18\times 10^{17}\text{ atoms}/\text{cm}^3$ 以上、炭素量 $5\times 10^{15}\sim 5\times 10^{17}\text{ atoms}/\text{cm}^3$ で、高抵抗 ($100\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以上) の初期基板を採取する。
- 10 第3ステップとして、初期基板に $1100\sim 1200^\circ\text{C}\times 1\sim 4$ 時間のOD処理を施す。第4ステップとして、酸素析出核形成熱処理を $550\sim 950^\circ\text{C}\times 1$ 時間以上の条件で行う。第5ステップとして、酸素析出核形成熱処理、酸素析出物成長熱処理として、 $900\sim 1100^\circ\text{C}\times 1$ 時間以上の熱処理を行う。
- 15 第6ステップとして、第2までの処理、第3までの処理、第4までの処理、又は第5ステップまでの処理をした各基板に、約 1180°C の水素ベーク処理後、約 1130°C の温度でエピタキシャル層厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ のエピタキシャル成長処理を行う。

- 20 こうして製造されたエピタキシャルシリコンウエーハ製品の特徴は以下の通りである。

- TD (サーマルドナー) およびND (ニュードナー) 等の酸素ドナーの形成が抑制されているかどうかを調べるため、それぞれのウエーハに $400^\circ\text{C}\times 2$ 時間のサーマルドナー生成熱処理及び $750^\circ\text{C}\times 8$ 時間のニュードナー生成熱処理を行った。どのステップでエピタキシャル層を
- 25 成長させたウエーハも酸素ドナーの形成は認められない。

特に、第2ステップ後にエピタキシャル層を成長させたウエーハは、

最も安価で経済性に優れ、デバイスプロセスの熱処理を経ても酸素ドナー発生による抵抗率変動のないエピタキシャルシリコンウェーハとして有効である。

また、第3ステップ後にエピタキシャル層を成長させたウェーハは、
5 基板表面の酸素が外方拡散しているため、エピタキシャル成長処理中あるいはデバイスプロセスの熱処理において基板表面部にBMDが析出しないことから、BMD析出起因によるエピタキシャル層への欠陥発生がない高品位なエピタキシャルシリコンウェーハとして有効である。

また、第4ステップでエピタキシャル層を成長させたものは、DZ層
10 も形成され、酸素析出核もウェーハ内部に十分に存在していることから、高温で長時間の熱処理を含むデバイスプロセスに採用した場合には、デバイスプロセスの熱処理によって十分な酸素析出物の成長が期待でき、ゲッターリング能に優れたエピタキシャルシリコンウェーハとして有効である。

また、第5ステップでエピタキシャル層を成長させたウェーハでは、
15 DZ層も確保され、BMDもすでに十分に成長しているため、デバイスプロセスの初期の段階から十分なゲッターリング能を発揮するエピタキシャルシリコンウェーハとして有効である。

そして、上述した各ステップ後にエピタキシャル成長を行ったウェー
20 ハは、いずれも、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素ドナーの発生による抵抗値の変動を回避できることは言うまでもない。

(第3実施形態：SIMOXウェーハ)

第1ステップとして、通常のCZ法により高酸素・高抵抗の炭素ドー
25 プシリコン単結晶育成する。第2ステップとして、そのシリコン単結晶から、例えば酸素量 $10 \sim 18 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上、炭素

量 $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ で、高抵抗 ($100 \Omega \text{ cm}$ 以上) の初期基板を採取する。

第3ステップとして、酸素イオンを $30 \sim 200 \text{ keV}$ に加速し、これを初期基板の表面側から約 $10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ の密度でイオン
5 注入する。第3ステップで得られた基板に、第4ステップとして $1250 \sim 1400^\circ\text{C} \times 1 \sim 20$ 時間の熱処理を酸素ガス、アルゴンガスまたはこれらの混合ガス中で行い、基板内部にBOX層 (埋め込み酸化膜層) を形成する。

10 こうして製造されたSIMOXウェーハ製品の特徴は以下のとおりである。

酸素濃度が比較的高い汎用のシリコンウェーハを初期基板とするので経済性に優れる。最終酸素濃度が比較的高く、また炭素がドーピングされているので機械的強度及び耐スリップ性に優れる。炭素ドーピングによる酸素
15 サーマルドナーの抑制作用及びウェーハ製造プロセスで受ける各種の高温熱処理による酸素ドナーの抑制作用のため、最終酸素濃度が比較的高レベルであるにもかかわらず、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素ドナーの発生による抵抗値の不安定な変動が回避される。

(第4実施形態：貼り合わせウェーハ)

20 第1ステップとして、通常のCZ法により高酸素・高抵抗の炭素ドーピングシリコン単結晶育成する。第2ステップとして、そのシリコン単結晶から、例えば酸素量 $10 \sim 18 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以上、炭素量 $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ で、高抵抗 ($100 \Omega \text{ cm}$ 以上) の初期基板を採取する。

25 第3ステップは、貼り合わせSOIウェーハの製造方法に依存するが、一連のウェーハ製造工程において約 1000°C の熱処理を酸素雰囲気

中で行って、初期基板の表面にBOX酸化膜となる熱酸化膜を形成する。
。

第4ステップとして、以上のごとき初期基板を支持基板として、活性層となる他基板と約1150℃の熱処理で張り合わせる。なお、厚膜の
5 SOIウェーハを製造する場合には、活性層となる他の基板も支持基板と同様の炭素ドープした高抵抗シリコン基板を使用してもよい。

第5ステップとして、活性層側ウェーハを厚さ0.5μmまで研磨・エッチングする。

こうして製造された張り合わせSOIウェーハ製品の特徴は以下のとおりである。
10

酸素濃度が比較的高い汎用のシリコンウェーハを初期基板とするので経済性に優れる。最終酸素濃度が比較的高く、また炭素がドープされているので機械的強度及び耐スリップ性に優れる。受ける各種の高温熱処理による酸素ドナーの抑制作用のため、最終酸素濃度が比較的高レベル
15 であるにもかかわらず、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素ドナーの発生による抵抗値の不安定な変動が回避される。
。

次に、本発明の実施例を示し、比較例と対比することより、本発明の効果を明らかにする。

20 (第1実施例)

CZ法により育成されたシリコン単結晶から次の2種類の8インチサンプルウェーハを切り出した。第1のサンプルウェーハは、P型で抵抗率が1000Ωcm、酸素濃度が $1.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の炭素ノンドープ品である。第2のサンプルウェーハは、P型で抵抗率が1
25 000Ωcm、酸素濃度が $1.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、炭素濃度が $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ の炭素ドープ品である。

両ウエーハに $650^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理（DK処理）を行った後、次の3つのパターンの熱処理を実施した。第1のパターンでは、3%の酸素を含む窒素雰囲気中での $1150^{\circ}\text{C} \times 3.5$ 時間のOD処理のみを行った。第2のパターンでは、このOD処理の後に、酸素析出核形成熱処理として3%の酸素を含む窒素雰囲気中で $700^{\circ}\text{C} \times 1 \sim 8$ 時間又は $750^{\circ}\text{C} \times 2 \sim 16$ 時間の等温熱処理を実施した。第3のパターンでは、この等温熱処理の後に、更に酸素析出物成長熱処理として窒素雰囲気中で $1000^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間の高温熱処理を実施した。

炭素ノンドープウエーハ及び炭素ドープウエーハにDK処理のまま（後の熱処理を行わずに）、窒素雰囲気中で $400^{\circ}\text{C} \times 1 \sim 4$ 時間のサーマルドナー生成熱処理を行った。熱処理後に酸素ドナー密度を測定した。測定は四探針法を用いて抵抗率の測定を行い、DK処理後の抵抗率との差から酸素ドナー量を計算により求めることにより行った。測定結果を図2に示す。炭素ドープのみにより酸素ドナーの生成が抑制されることが分かる。特に、 $400^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間までは、炭素ノンドープウエーハに比較して炭素ドープウエーハでの酸素ドナーの生成が抑制されることが分かる。

炭素ドープウエーハに対して第2パターンの熱処理を実施した後の結果を図3に示す。 $700^{\circ}\text{C} \times 1 \sim 8$ 時間又は $750^{\circ}\text{C} \times 2 \sim 16$ 時間の等温熱処理は、酸素析出核形成熱処理であるが、一方でニュードナー生成熱処理でもある。 $1150^{\circ}\text{C} \times 3.5$ 時間のOD処理を受けると、等温熱処理後も酸素ドナーの発生が抑制される。

炭素ドープウエーハに対して第1パターン、第2パターン及び第3パターンの各熱処理を実施した後、それぞれに窒素雰囲気中で $400^{\circ}\text{C} \times 1 \sim 4$ 時間のサーマルドナー生成熱処理を行った。サーマルドナー生成熱処理後に酸素ドナー密度を測定した結果を図4（a）～（c）に

示す。

図4 (a) または図4 (b) と図2の比較から分かるように、1150℃×3.5時間のOD処理、またはその後の750℃の酸素析出核生成処理により、400℃×2時間まで酸素ドナーの生成がより抑制されることが分かる。図4 (c) からは、酸素析出物成長熱処理としての1000℃×16時間の高温熱処理が酸素ドナーの生成抑制にさらに有効こと、及びその有効性は残存酸素濃度の影響を受けないことが分かる。

参考までに、炭素ノンドープウェーハに第3の熱処理を実施したときの結果を図5 (a) 及び (b) に示す。図5 (a) に示すように、OD処理をした場合、等温熱処理での処理時間が延長しても残存酸素濃度は十分に低下せず、酸素サーマルドナーの生成を抑制することは困難である。また、図5 (b) に示すように、OD処理なしの場合には、等温熱処理の処理時間の延長につれて残存酸素濃度が低下し（酸素析出物が増加し）、これに伴って酸素ドナーの生成が抑制されるが、図4 (c) に示した炭素ドープほどの効果は得られない。また、このようなOD処理のない熱処理では、DZ層が形成されないため、デバイスに適用できない。

OD処理を含む熱処理による酸素析出物の生成によって、図4 (c) に示す炭素ドープ効果と同等の効果を得るために、初期酸素濃度が $1.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の炭素ノンドープウェーハにOD処理+700℃×64時間+1000℃×16時間という熱処理を行ったが、残存酸素濃度は $1.2 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ にしか低下せず、酸素サーマルドナーの生成を十分に抑制できなかったことから、さらに長時間の非現実的な熱処理が必要となる。

デバイスプロセスにおいては、AlまたはCu等の金属配線工程の後に400℃または350℃で3.0分程度のシンター熱処理が行われる。

このような金属配線は数層に積層され、各層毎に上記の熱処理が行われる。このため、 400°C で2時間程度の熱処理が施されても、 $100\ \Omega\text{cm}$ 以上、より好ましくは $1000\ \Omega\text{cm}$ 以上の抵抗率が維持される必要がある。4探針測定には、測定誤差がありDK処理後のp型の場合、
5 抵抗値より低い値がでることもある。そのばらつきは、ドナー量にして
 $5 \times 10^{12}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 以内である。

(第2実施例)

CZ法により育成されたシリコン単結晶から次の5種類の8インチサンプルウェーハを切り出した。第1のサンプルウェーハは、P型で抵抗
10 率が $1000\ \Omega\text{cm}$ 、酸素濃度が $15 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ の炭素ノンドープ品である。第2～5のサンプルウェーハは、P型で抵抗率が $1000\ \Omega\text{cm}$ 、酸素濃度が $15 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 、炭素濃度が 5×10^{15} 、 1×10^{16} 、 5×10^{16} 、 $1 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ の炭素ドープ品である。

15 これらのウェーハに $650^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理(DK処理)を行った後、3%の酸素を含む窒素雰囲気中で $1150^{\circ}\text{C} \times 3$ 、5時間のOD処理を行い、さらに、酸素析出核形成熱処理として3%の酸素を含む窒素雰囲気中で炭素ノンドープウェーハには $700^{\circ}\text{C} \times 8$ 時間、炭素ドープウェーハには $750^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間の等温熱処理を実施し、
20 更に酸素析出物成長熱処理として窒素雰囲気中で $1000^{\circ}\text{C} \times 16$ 時間の高温熱処理を実施した。

これらのDZ-IG処理ウェーハに、窒素雰囲気中で $400^{\circ}\text{C} \times 4$ 時間の酸素サーマルドナー生成熱処理を行った。熱処理後の各ウェーハの抵抗率測定の結果から酸素ドナーの生成量を算出した。炭素ドープウェーハの場合には、抵抗率の変動は小さく、酸素ドナーの生成量は許容値
25 以内であったが、炭素ノンドープウェーハの場合には、許容値を超えて

酸素ドナーが生成した。この結果から、炭素濃度は、 $5 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上が酸素ドナーの生成抑制に有効であることが分かる。

(第3実施例)

- 5 C Z法により育成されたシリコン単結晶から次の2種類の8インチサンプルウェーハを切り出した。第1のサンプルウェーハはP型で抵抗率が $1000 \Omega \text{ cm}$ 、酸素濃度が $1.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の炭素ノンドープ品である。第2のサンプルウェーハは、P型で抵抗率が $1000 \Omega \text{ cm}$ 、酸素濃度が $1.5 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 、炭素濃度が $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ の炭素ドープ品である。
- 10 これらのウェーハに水素雰囲気中で $1200^\circ\text{C} \times 1$ 時間の水素アニールを施した。アニール直後および窒素雰囲気中で $400^\circ\text{C} \times 4$ 時間のサーマルドナー生成熱処理後の抵抗率の測定から酸素ドナー量を求めた。求めた酸素ドナー量を図6に示す。アニール直後には両ウェーハとも抵抗率の変動は小さく許容値以下の酸素ドナーの生成量であった。 $400^\circ\text{C} \times 4$ 時間の熱処理後、炭素ドープウェーハ中の酸素ドナーの生成量は
- 15 やはり許容量以下であったが、炭素ノンドープウェーハの場合は許容量以上であった。このことから、炭素ドープウェーハに対して既存の水素アニールの熱処理が酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理を兼ねることが分かる。
- 20 また、水素アニールの有効な温度・時間を把握するために、炭素ドープウェーハに $800 \sim 1150^\circ\text{C} \times 1 \sim 4$ 時間の水素アニールを施した。更に、水素ガス雰囲気以外にアルゴンガス雰囲気及びアルゴンガスと水素ガスの混合ガス雰囲気中で $1200^\circ\text{C} \times 1$ 時間の熱処理も行った。使用したウェーハはどちらも第2のサンプルウェーハである。熱処理の
- 25 後、各ウェーハに対して、窒素雰囲気中で且つ 400°C の温度よりも更に酸素ドナーがしやすい 450°C の温度で、酸素ドナー生成熱処理を

1、2、4時間と時間を変化させて行った。熱処理後の各ウェーハの抵抗率を測定し、測定結果から、発生した酸素ドナー量を求めた。求めた酸素ドナー量を図7に示す。

図7から明らかなように、 $1000^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間までの熱処理では、許容量を超えて酸素ドナーが発生したが、 1100°C 以上 $\times 1$ 時間以上では、発生した酸素ドナー量は許容量以下であった。また、アルゴンガス雰囲気及びアルゴンガスと水素ガスの混合ガス雰囲気中で $1200^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間の熱処理を行った場合は、発生した酸素ドナー量は許容量以下であった。即ち、非酸化性ガス雰囲気中で 1100°C 以上 $\times 1$ 時間以上の熱処理を行えば、酸素ドナーの生成を効果的に抑制できることが分かる。

(第4実施例)

CZ法により育成された単結晶から8インチウェーハを切り出した。このウェーハはp型で、抵抗率が $2000\ \Omega\text{cm}$ 、酸素濃度が $1.5 \times 10^{17}\text{ atoms/cm}^3$ 、炭素濃度が $1 \times 10^{18}\text{ atoms/cm}^3$ である。

このウェーハに $650^{\circ}\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理(DK処理)を行った後、次の熱処理を実施した。最初に3%の酸素を含む窒素雰囲気中で $1150^{\circ}\text{C} \times 3.5$ 時間のOD処理を行い、次に同様の雰囲気中で $750^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間の酸素析出核形成熱処理を行った。このウェーハに、p型で抵抗率が $10\ \Omega\text{cm}$ 、層厚が $5\ \mu\text{m}$ になるようにエピタキシャル成長を行った。

このエピタキシャルウェーハに $400^{\circ}\text{C} \times 2$ 時間のサーマルドナー生成熱処理および $750^{\circ}\text{C} \times 8$ 時間のニュードナー生成熱処理を行ったが、基板の抵抗率はDK処理後の $2000\ \Omega\text{cm}$ 以上を維持した。

(第5実施例)

CZ法により育成されたシリコン単結晶から次の2種類の8インチサ

ンプルウエーハを切り出した。第1のサンプルウエーハはP型で抵抗率が $1000\ \Omega\text{cm}$ 、酸素濃度が $15 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ の炭素ノンドープ品である。第2のサンプルウエーハは、P型で抵抗率が $1000\ \Omega\text{cm}$ 、酸素濃度が $15 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 、炭素濃度が $1 \times 10^{16}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ の炭素ドープ品である。

両ウエーハに $650^\circ\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理(DK処理)を行った後、酸素イオンを表面側から $100\ \text{keV}$ の加速電圧で打ち込んだ。そして、この基板を 700°C に保持した熱処理炉に投入した後、 1320°C まで昇温し、 10 時間保持した。その後、基板を 700°C まで冷却し、炉から取り出すことでSIMOXウエーハを製造した。

炭素ドープウエーハおよび炭素ノンドープウエーハを用いて製造したSIMOXウエーハに、窒素雰囲気中で $400^\circ\text{C} \times 4$ 時間のサーマルドナー生成熱処理を行った。サーマルドナー生成熱処理後に酸素ドナー密度を測定した結果を図8に示す。図8からわかるように、炭素ドープされたSIMOXウエーハでは、酸素ドナーの生成が抑制されている。一方、炭素ノンドープSIMOXウエーハでは、酸素ドナーの生成は若干抑制されるが、炭素ドープほどの効果は得られないことがわかる。

(第6実施例)

CZ法により育成されたシリコン単結晶から次の2種類の8インチサンプルウエーハを切り出した。第1のサンプルウエーハは、P型で抵抗率が $1000\ \Omega\text{cm}$ 、酸素濃度が $15 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ の炭素ノンドープ品である。第2のサンプルウエーハは、P型で抵抗率が $1000\ \Omega\text{cm}$ 、酸素濃度が $15 \times 10^{17}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ 、炭素濃度が $1 \times 10^{16}\ \text{atoms}/\text{cm}^3$ の炭素ドープ品である。

両ウエーハに $650^\circ\text{C} \times 30$ 分の酸素ドナー消去熱処理(DK処理)を行った後、これらのウエーハに 1000°C の熱処理を窒素雰囲気中で

行って、初期基板の表面に熱酸化膜を形成した。次に、これらの基板が支持基板となるよう、活性層となる他ウェーハと1150℃で接合した。その後、活性層側ウェーハを厚さ0.5μmまで研磨・エッチングすることで貼り合わせSOIウェーハを製造した。

- 5 炭素ドープウェーハおよび炭素ノンドープウェーハを用いて製造した貼り合わせSOIウェーハに、窒素雰囲気中で400℃×4時間のサーマルドナー生成熱処理を行った。サーマルドナー生成熱処理後に酸素ドナー密度を測定した。炭素ドープ貼り合わせウェーハの抵抗率は、DK処理後の抵抗率からの変動が小さく酸素ドナーの生成が許容値以内に抑制
- 10 されていた。一方、炭素ノンドープ貼り合わせウェーハでは、酸素ドナーの生成は若干抑制されるが、炭素ドープほどの効果は得られなかった。

産業上の利用可能性

- 15 以上に説明したとおり、本発明の高抵抗シリコンウェーハは、炭素ドープにより、残留酸素濃度を低下させずに、デバイスメーカーの側で実施される回路形成用熱処理での酸素ドナーの生成を抑制できる。これにより、ウェーハの機械的強度を確保でき、熱処理コストも低減できる。更に、残留酸素濃度に影響されずに適度の酸素析出物を生成させること
- 20 により、ゲッターリング能にも優れる。

- また、本発明の高抵抗シリコンウェーハの製造方法は、炭素ドープに加えて、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理を行うことにより、酸素ドナーの生成をより効果的に抑制できる。しかも、その熱処理に、ウェーハタイプに固有の各種熱処理を利用できるので、熱処理コストの増大
- 25 を回避でき、優れた経済性を維持できる。

請 求 の 範 囲

1. $100\ \Omega\text{cm}$ 以上の抵抗率を有するCZシリコンウエーハであって、該ウエーハ中の炭素濃度が $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}\ \text{atoms/cm}^3$ である高抵抗シリコンウエーハ。
5
2. 前記ウエーハ中の酸素濃度がO1d-ASTMで $8 \times 10^{17}\ \text{atoms/cm}^3$ 超である請求の範囲第1項に記載の高抵抗シリコンウエーハ。
3. 前記ウエーハ表面から少なくとも $5\ \mu\text{m}$ 以上の深さにわたってDZ
10 (Denued Zone)層が形成された請求の範囲第1項または第2項に記載の高抵抗シリコンウエーハ。
4. 前記ウエーハ表面上で観察される $0.12\ \mu\text{m}$ サイズ以上のLPD (Light Point Defect)密度が $0.2\ \text{個/cm}^2$ 以下に制御された請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の高抵抗シリコンウエーハ。
15
5. 請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の高抵抗シリコンウエーハをベースウエーハとしたエピタキシャルウエーハ。
6. 請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の高抵抗シリコンウエーハをベースウエーハとしたSOIウエーハ。
- 20 7. 貼り合わせウエーハ又はSIMOXウエーハである請求の範囲第6項に記載のSOIウエーハ。
8. $100\ \Omega\text{cm}$ 以上の抵抗率を有し、炭素濃度が $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}\ \text{atoms/cm}^3$ であるシリコンウエーハに、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理を施すことを特徴とする高抵抗シリコンウエーハの
25 製造方法。
9. 熱処理後の残留酸素濃度をO1d-ASTMで $6.5 \times 10^{17}\ \text{atoms/cm}^3$ 以下である請求の範囲第8項に記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

$0\text{ m s} / \text{c m}^3$ 以上とする請求の範囲第 8 項に記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

10. 前記熱処理は 1100°C 以上の高温熱処理である請求の範囲第 8 項に記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

5 11. 前記熱処理は、ウエーハ表層部に DZ (D e n u d e d Z o n e) 層を形成するための酸素外方拡散処理である請求の範囲第 8 項に記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

10 12. 前記酸素外方拡散処理の後に酸素析出核形成熱処理、又は酸素析出核形成熱処理及び酸素析出物成長熱処理を行うことを特徴とする請求の範囲第 11 項に記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

13. 前記熱処理は、ウエーハ表層部から空孔起因のボイド欠陥である COP を除去するための高温アニールである請求の範囲第 8 項に記載の高抵抗シリコンウエーハの製造方法。

15 14. $100\ \Omega\text{ cm}$ 以上の抵抗率を有し、炭素濃度が $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}\text{ atoms} / \text{c m}^3$ である高抵抗シリコンウエーハをベースウエーハとして SIMOX 型 SOI ウエーハを製造することを特徴とする SOI ウエーハの製造方法。

20 15. SIMOX 型 SOI ウエーハ製造プロセスにおける BOX 層形成用の高温熱処理が、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理を兼ねる請求の範囲第 14 項に記載の SOI ウエーハの製造方法。

16. $100\ \Omega\text{ cm}$ 以上の抵抗率を有し、炭素濃度が $5 \times 10^{15} \sim 5 \times 10^{17}\text{ atoms} / \text{c m}^3$ である高抵抗シリコンウエーハをベースウエーハとして貼り合わせ型 SOI ウエーハを製造することを特徴とする SOI ウエーハの製造方法。

25 17. 貼り合わせ型 SOI ウエーハ製造プロセスにおいて付与される高温熱処理が、酸素ドナーの生成抑制に有効な熱処理を兼ねる請求の範囲

第 1 6 項に記載の S O I ウェーハの製造方法。

5

10

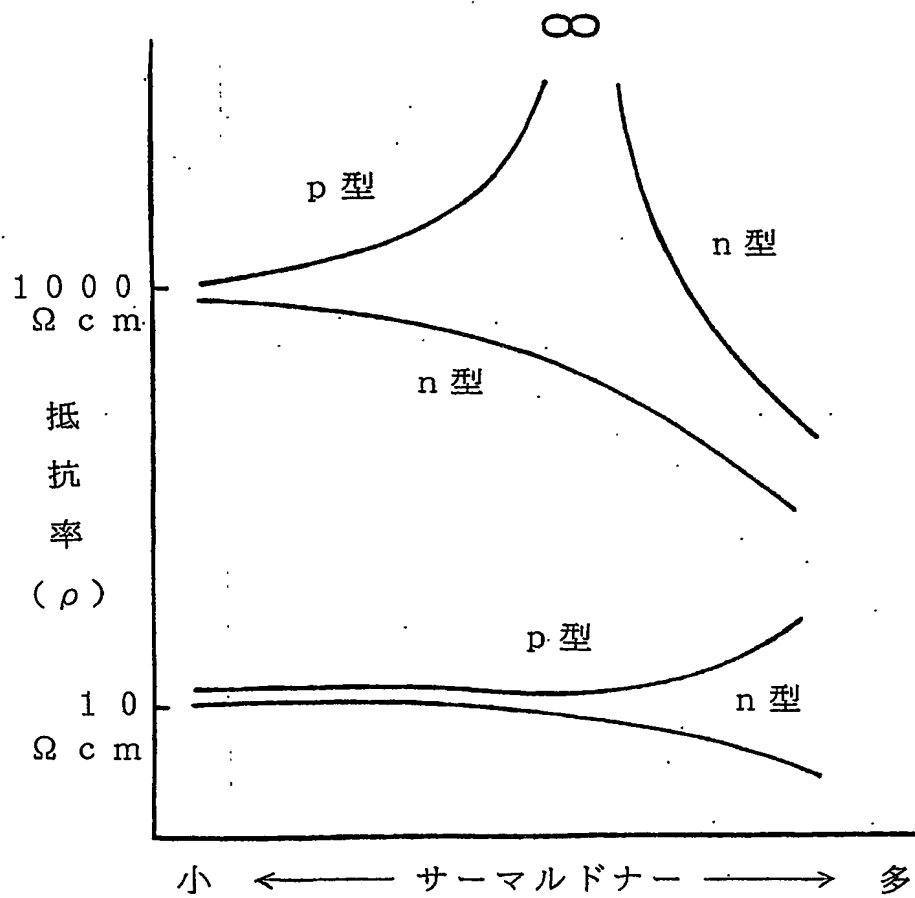
15

20

25

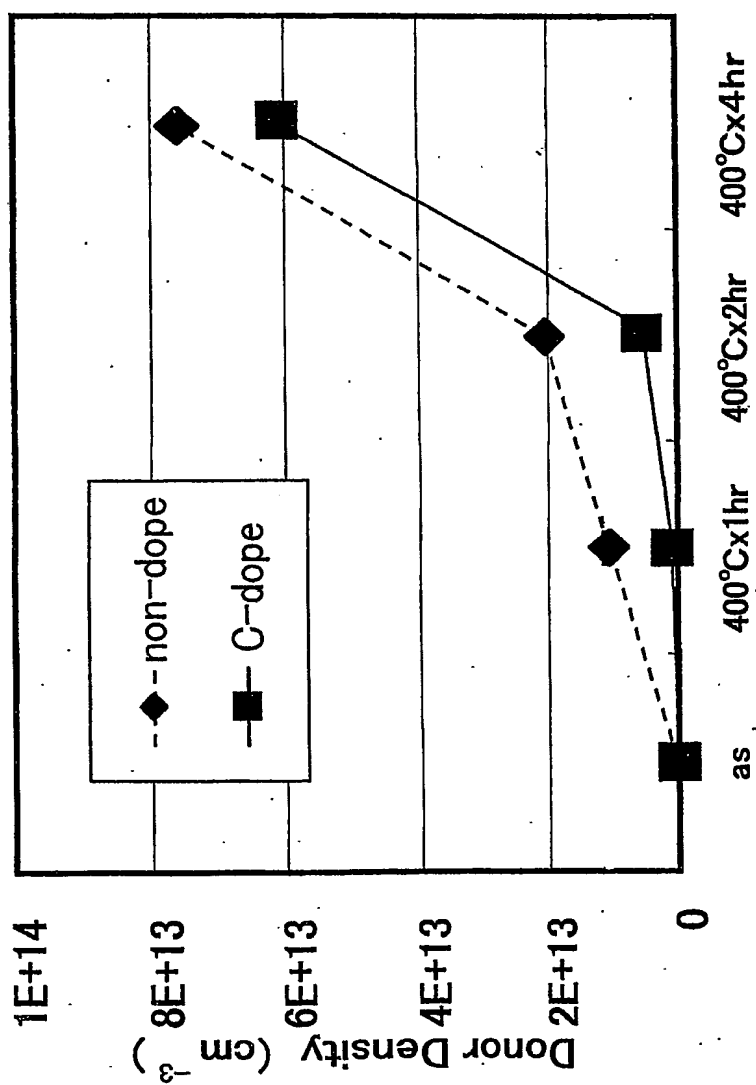


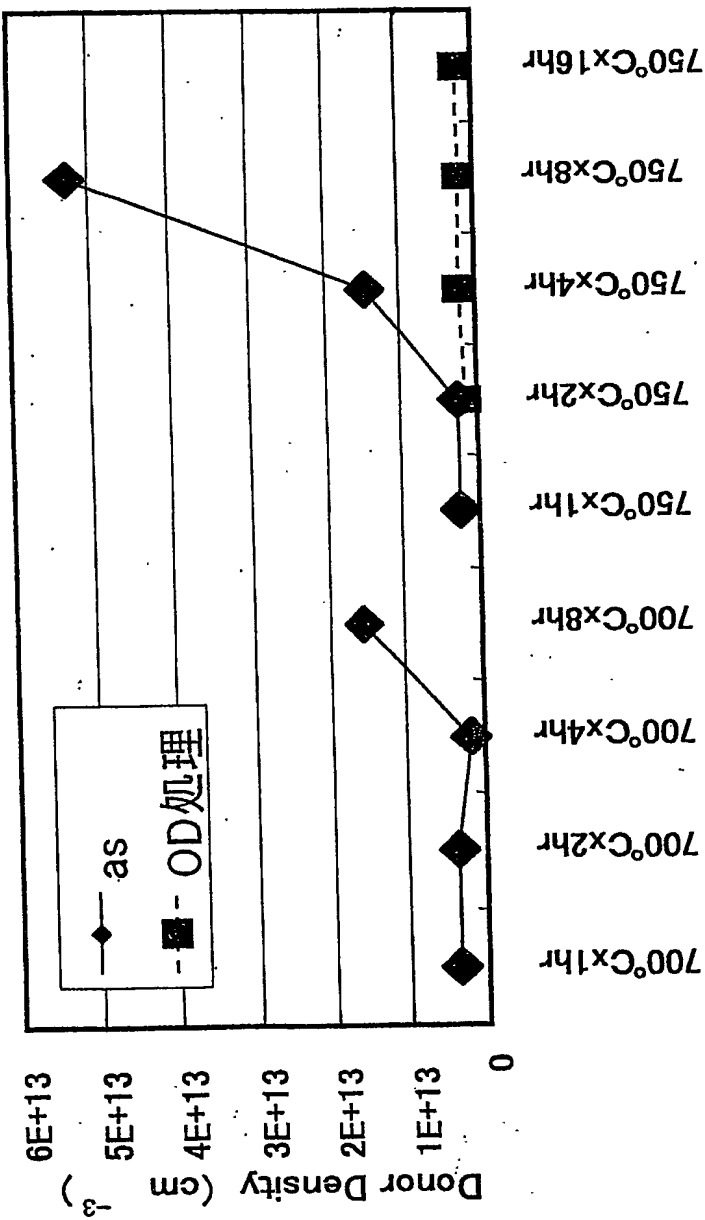
1

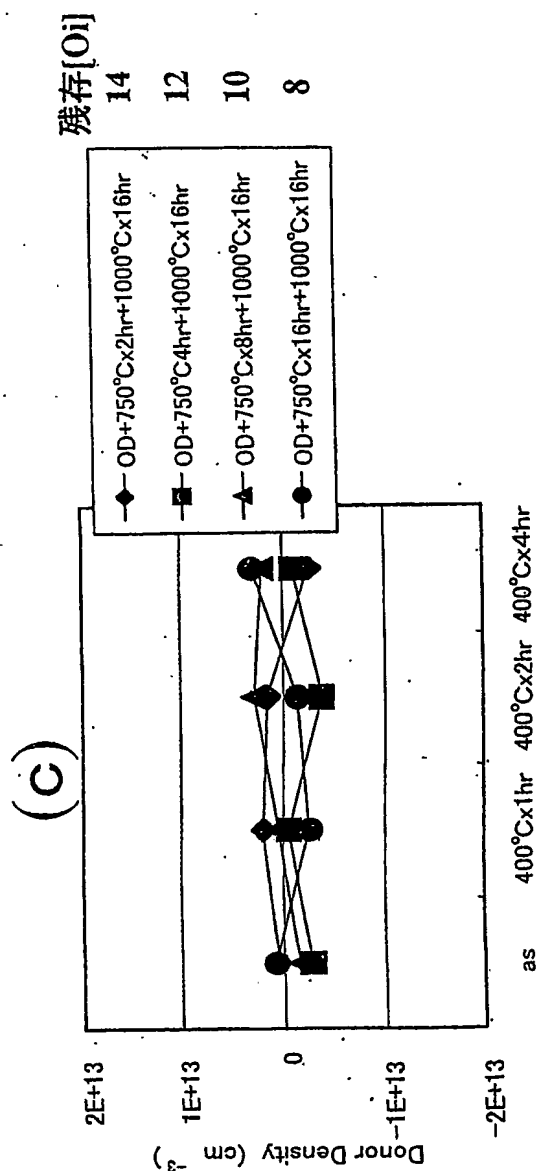
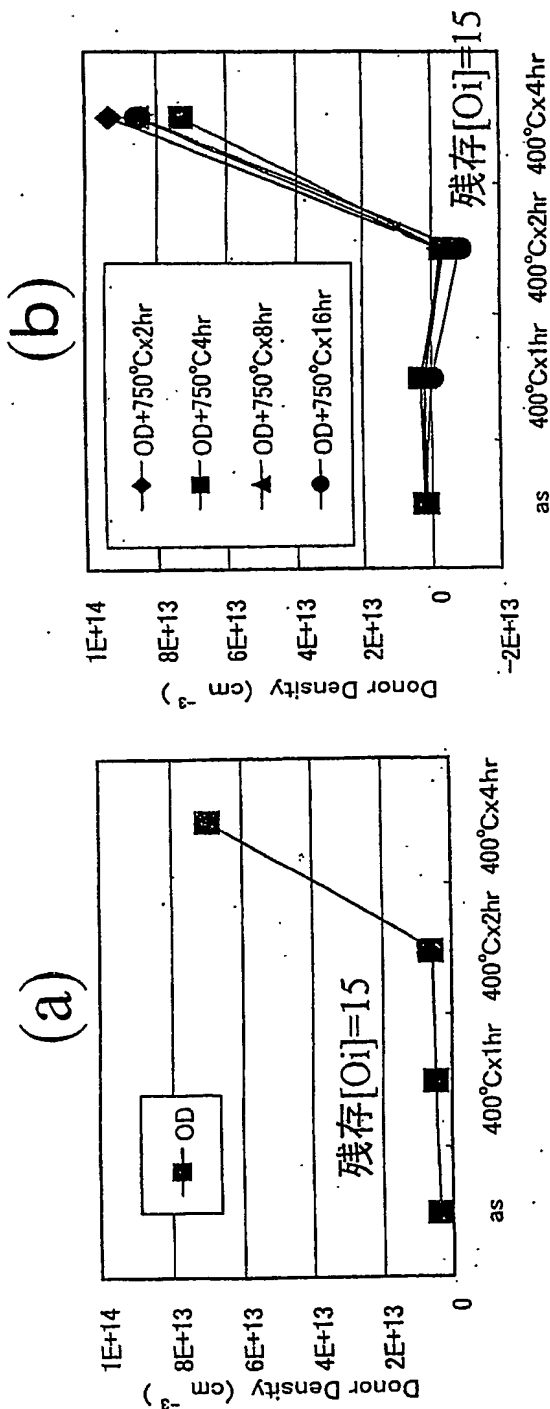




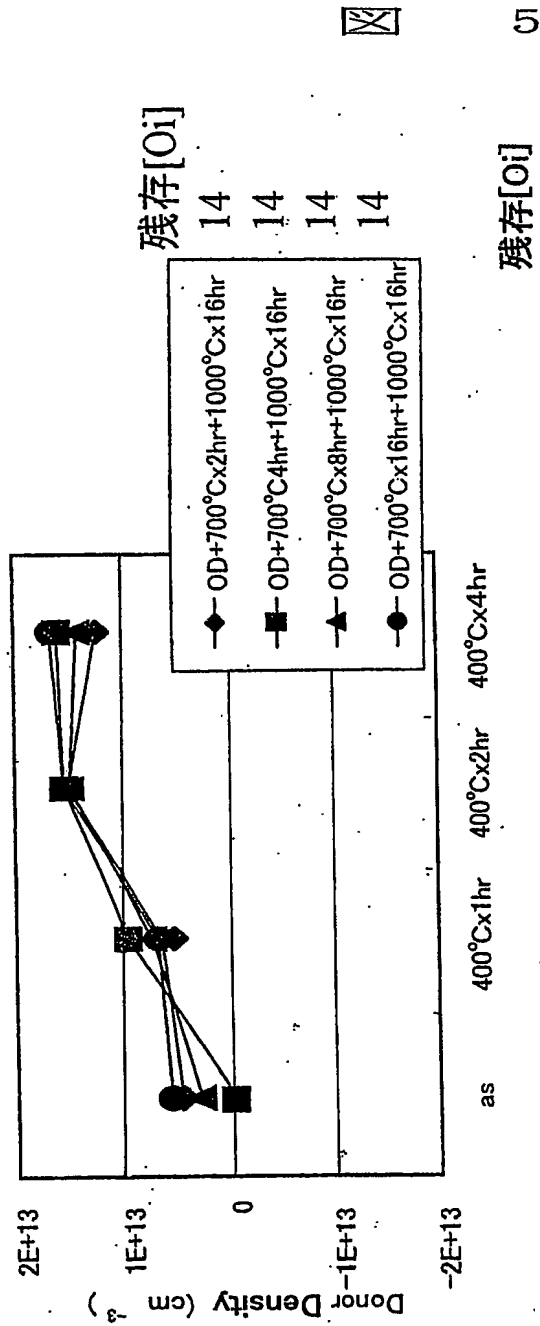
2



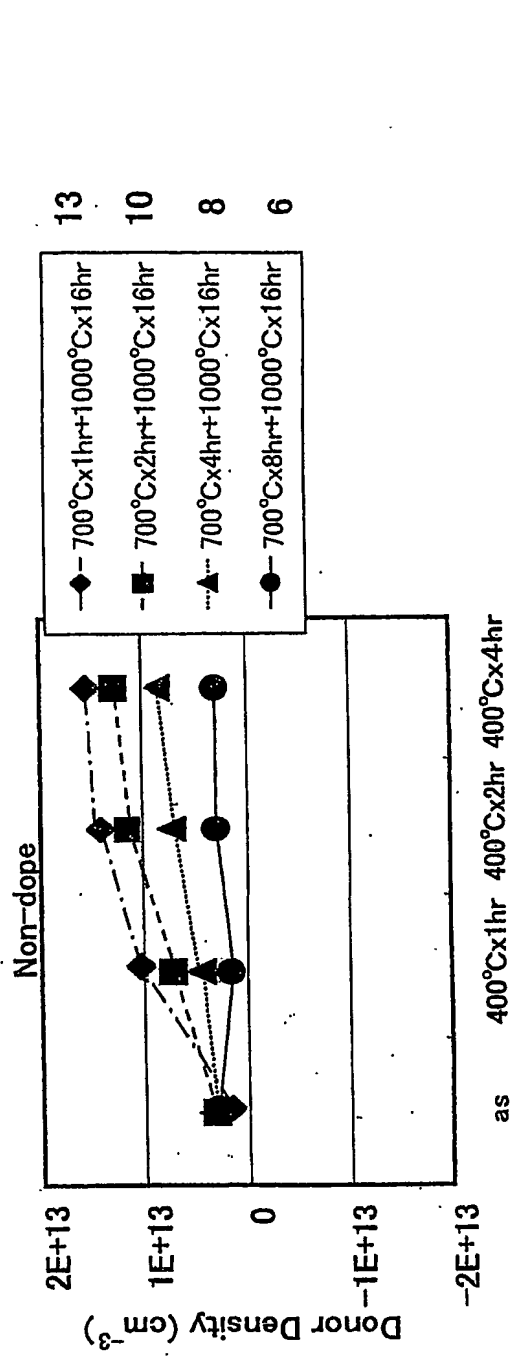




(a)

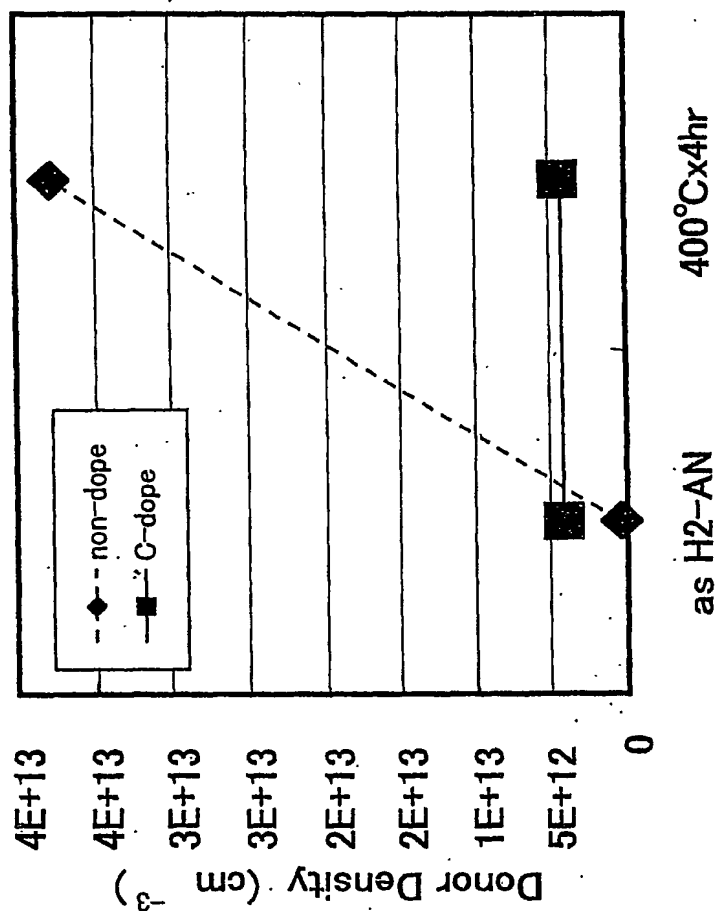


(b)



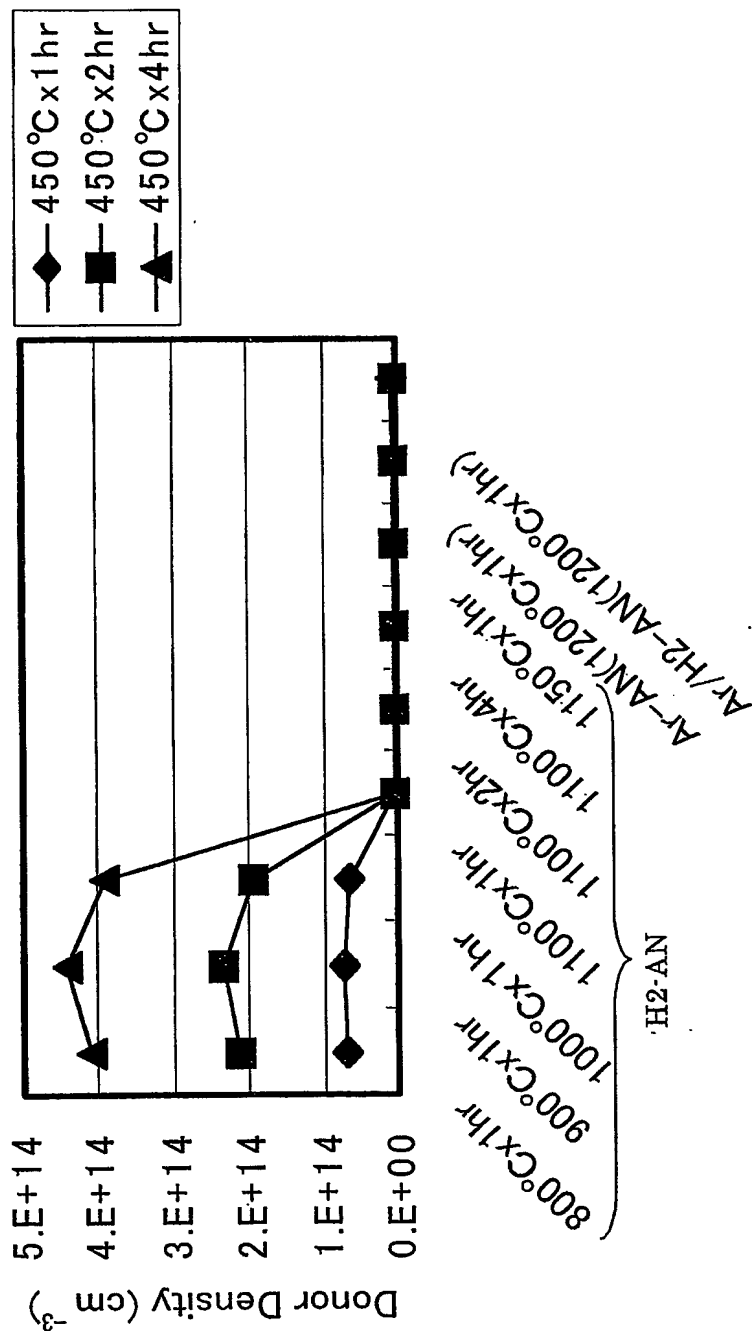


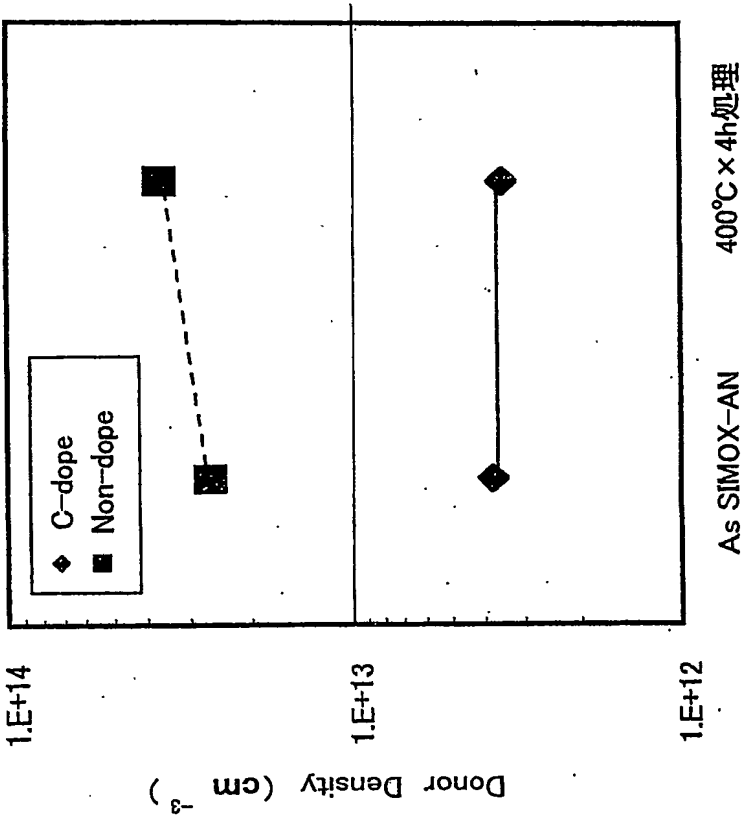
6





7





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/322, H01L27/12, C30B29/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/26-21/268, H01L21/322-21/326, H01L27/12,
H01L21/205, C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	EP 1087041 A1 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD.), 28 March, 2001 (28.03.01), Full text; Figs. 1 to 5 & WO 00/55397 A1 Full text; Figs. 1 to 5 & KR 1071250 A & US 6544656 B1	1-8, 10-17 9
Y A	BABICH, V.M. et al., 'Generation of thermal donors as a result of one- and two-step annealing of silicon crystals with large and small carbon concentraions', Semiconductors, Vol.30, No.5, May 1996, pages 417 to 419	1-8, 10-17 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 September, 2003 (30.09.03)

Date of mailing of the international search report
21 October, 2003 (21.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08333

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KODATE, Jun'ichi et al., 'Suppression of Substrate Crosstalk in Mixed-Signal Complementary MOS Circuits Using High-Resistivity SIMOX (Separation by Implanted OXYgen) Wafers', Japanese Journal of Applied Physics, Part 1, Vol.39, No.4B, April 2000, pages 2256 to 2260	7,14,15
Y	JP 5-144827 A (Komatsu Electronic Metals Co., Ltd.), 11 June, 1993 (11.06.93), Full text; Figs. 1 to 3 & WO 93/10557 A1	13
A	WIJARANAKULA, W. et al., 'A Formation of Crystal Defects in Carbon-Doped Czochralski-Grown Silicon after a Three-Step Internal Gettering Anneal', Journal of Electrochemical Society, Vol.138, No.7, July 1991, pages 2153 to 2159	1-17
A	GAWORZEWSKI P. et al., 'Oxygen-Related Donors Formed at 600°C in Silicon in Dependence on Oxygen and Carbon Content', Phys.Stat.Sol.(a), Vol.77, No.2, 1983, pages 571 to 582	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/322, H01L27/12, C30B29/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01L21/26-21/268, H01L21/322-21/326,
H01L27/12, H01L21/205, C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 1087041 A1 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD)	1-8, 10-17
A	2001. 03. 28, 全文, 第1-5図 & WO 00/55397 A1, 全文, 第1-5図 & KR 1071250 A & US 6544656 B1	9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.09.03

国際調査報告の発送日

21.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

萩原 周治

4L

9835

電話番号 03-3581-1101 内線 3496

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	BABICH, V. M. et al., 'Generation of thermal donors as a result of one- and	1-8, 10-17
A	two-step annealing of silicon crystals with large and small carbon concentraions', Semiconductors, Vol. 30, No. 5, May. 1996, p417-419	9
Y	KODATE, Junichi et al., 'Suppression of Substrate Crosstalk in Mixed-Signal Complementary MOS Circuits Using High-Resistivity SIMOX (Separation by IMplanted OXygen) Wafers', Japanese Journal of Applied Physics, Part 1, Vol. 39, No. 4B, April 2000, p2256-2260	7, 14, 15
Y	J P 5-144827 A (小松電子金属株式会社) 1993. 06. 11, 全文, 第1-3図 & WO 93/10557 A1	13
A	WIJARANAKULA, W. et al., 'A Formation of Crystal Defects in Carbon-Doped Czochralski-Grown Silicon after a Three-Step Internal Gettering Anneal', Journal of Electrochemical Society, Vol. 138, No. 7, July 1991, p2153-2159	1-17
A	GAWORZEWSKI P. et al., 'Oxygen-Related Donors Formed at 600°C in Silicon in Dependence on Oxygen and Carbon Content', Phys. Stat. Sol. (a), Vol. 77, No. 2, 1983, p571-582	1-17